

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106811

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 2 1 B	13/00	C 2 1 B	13/00
B 0 1 J	23/63	B 0 1 J	23/58
	23/58		23/60
	23/60		23/80
	23/75		23/86
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-274115

(22) 出願日 平成9年(1997)10月7日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 鹿田 勉

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 大野 陽太郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 小野 正己

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田中 政浩

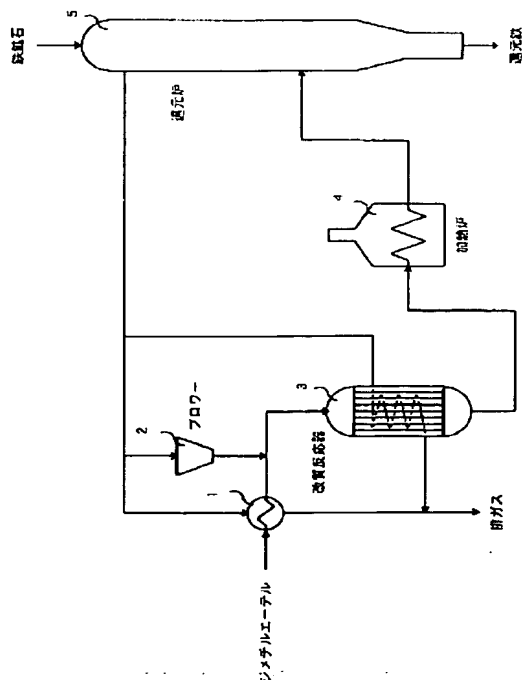
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 還元鉄の製造方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 低温において合成ガスまたは水素ガスを
得、このガスを用いて鉄鉱石の還元を行う方法を提供す
る。

【解決手段】 上記課題は、ジメチルエーテルに水蒸気
または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメ
チルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、
このガスを使用して鉄鉱石を還元することを特徴とする
還元鉄の製造方法によって解決される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを使用して鉄鉱石を還元することを特徴とする還元鉄の製造方法

【請求項 2】 ジメチルエーテルの改質反応を、鉄鉱石を還元した水蒸気および炭酸ガスを含む排ガスを使用して行うことを特徴とする請求項 1 に記載の還元鉄の製造方法

【請求項 3】 ジメチルエーテル改質反応の加熱に、鉄鉱石を還元した排ガスの顕熱を利用することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の還元鉄の製造方法

【請求項 4】 ジメチルエーテルと水蒸気または炭酸ガスとを反応させて合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒を充填した改質反応器と、鉄鉱石を充填した還元炉よりなり、該改質反応器で生成した合成ガスまたは水素ガスが還元炉に供給されるよう接続されていることを特徴とする還元鉄の製造装置

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを使用して鉄鉱石を還元する方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、鉄鉱石を還元して還元鉄を製造する方法において、還元ガスである合成ガスまたは水素ガスを製造する方法はいくつか知られている。

【0003】 例えば、(1) 石炭のガス化による方法、(2) 天然ガス、LPG、ナフサなどを原料とする炭化水素の水蒸気改質方法、(3) 天然ガス、LPG、ナフサ、重質油などを原料とする炭化水素の部分酸化方法などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記(1)の石炭ガス化法においては、極めて複雑でかつ高価な石炭ガス化炉が必要であり、装置が大規模なプラントとなるなどの問題があった。また(2)の炭化水素の水蒸気改質方法においては、反応が大きな吸熱であり、反応の進行に700～1200℃の高温を必要とするため、特殊な改質炉が必要であり、また使用する触媒に高い耐熱性が要求されるなどの問題があった。上記(3)の炭化水素の部分酸化方法においても、1200～1500℃の高温を必要とするために特殊な部分酸化炉が必要であり、また反応に伴って大量のすすが生成するためその処理が問題となり、さらに触媒を使用する場合には、触媒表面に炭素質物質が多量に析出して触媒が劣化するなどの問題があった。

【0005】 本発明は、上記従来の問題点を解決し、低温において合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを

いて鉄鉱石の還元を行う方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者らが先に開発した、ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得る方法に着目し、このガスを使用して鉄鉱石を還元する方法を案出するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを使用して鉄鉱石を還元することを特徴とする還元鉄の製造方法、ジメチルエーテルの改質反応を、鉄鉱石を還元した水蒸気および炭酸ガスを含む排ガスを使用して行うことを特徴とする上記に記載の還元鉄の製造方法、ジメチルエーテル改質反応の加熱に、鉄鉱石を還元した排ガスの顕熱を利用することを特徴とする上記の還元鉄の製造方法、およびジメチルエーテルと水蒸気または炭酸ガスとを反応させて合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒を充填した改質反応器と、鉄鉱石を充填した還元炉よりなり、該改質反応器で生成した合成ガスまたは水素ガスが還元炉に供給されるよう接続されていることを特徴とする還元鉄の製造装置を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明は、ジメチルエーテルの改質と得られた改質ガスによる鉄鉱石の還元から構成される。

【0009】 ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒は本発明者らが開発した銅系触媒、鉄系触媒、コバルト系触媒およびパラジウム系触媒がある。

【0010】 銅系触媒は、銅の金属および／または化合物を含有するものである。銅の化合物としては銅の酸化物が好ましく、銅の酸化物は酸化第一銅(Cu_2O)、酸化第二銅(CuO)またはその混合物である。

【0011】 鉄系触媒は、鉄の金属および／または化合物を含有するものである。鉄の化合物としては鉄の酸化物が好ましく、鉄の酸化物は酸化第一鉄(FeO)、酸化第二鉄(Fe_2O_3)またはその混合物である。

【0012】 コバルト系触媒は、コバルトの金属および／または化合物を含有するものである。コバルトの化合物としてはコバルトの酸化物が好ましく、コバルトの酸化物は酸化第一コバルト(CoO)、酸化第二コバルト(Co_2O_3)またはその混合物である。

【0013】 この銅系触媒、鉄系触媒、コバルト系触媒は、触媒担体に担持させて使用することができる。好ましい触媒担体としては、アルミナ、シリカゲル、シリカ・アルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ランタン、酸化セリウムなどの酸

化物であるが、なかでもアルミナが合成ガスや水素ガスの収率が高いので好ましい。銅系触媒中の銅の含有率は約 1～50 重量%、好ましくは 3～30 重量%である。鉄系触媒中の鉄の含有率は約 10～100 重量%、好ましくは 30～100 重量%である。また、コバルト系触媒中のコバルトの含有率は約 1～30 重量%、好ましくは 3～15 重量%である。含有率が上記の範囲外であると、合成ガスや水素の収率が低下する。

【0014】また、本発明の触媒には、鉄の金属および／または化合物のほかには他の金属あるいは化合物を併せて用いることができる。他の金属および化合物の例としては、銅系触媒および鉄系触媒の場合には、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン、スズ、セリウム、ランタンおよびこれらの化合物を、そして、コバルト系触媒の場合には、ニッケル、鉄およびこれらの化合物を挙げることができる。これらのなかで、鉄系触媒の場合には、特に亜鉛、ニッケル、クロムおよびマンガンの酸化物が好ましい。好ましい触媒の例を挙げると、銅系触媒では酸化銅－酸化ニッケル－酸化亜鉛－アルミナ触媒、鉄系触媒では酸化鉄－酸化クロム－アルミナ触媒、コバルト系触媒ではコバルト－アルミナ触媒がある。また、これらの金属および化合物を単独で用いるほか 2 種以上を混合して用いることもできる。これらの第 3 成分の含有率は、銅系触媒の場合には、70 重量%以下、特に 50 重量%以下であり、含有させる場合は、通常 1～30 重量%程度である。鉄系触媒の場合には、50 重量%以下、特に 30 重量%以下であり、含有させる場合は、通常 1～20 重量%程度である。また、コバルト系触媒の場合には、20 重量%以下、特に 10 重量%以下であり、含有させる場合は、通常 1～5 重量%程度である。

【0015】これらの触媒の製造には、この種の触媒の一般的な調製方法を適用できる。例えば触媒の製造用原料は、銅、鉄あるいはコバルト化合物として、それぞれの硝酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物等の無機酸塩および酢酸塩、シュウ酸塩など有機酸塩が使用される。また、触媒担体への銅、鉄、コバルトの担持操作には、通常の沈殿法、混練法、含浸法およびイオン交換法などの技術が利用できる。このように調製された触媒組成物は、必要があれば常法により焼成する。焼成は、窒素中または空気中において、350～800℃の温度で 1～10 時間加熱して行うのが好ましい。

【0016】パラジウム系触媒は、塩基性を有する金属酸化物にパラジウムを担持させたものである。塩基性を有する金属酸化物は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 等のアルカリ金属の酸化物、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等のアルカリ土類金属の酸化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 等の希土類元素の酸化物、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 および前記の金属酸化物の 2 種以上の混合物である。好ましいものはパラジウム－酸化亜鉛触媒、パラジウム－

酸化ナトリウム－アルミナ触媒などである。また前記の塩基性を有する金属酸化物を、塩基性を有しない他の金属酸化物、例えばシリカゲルなど、あるいは塩基性を有しない他の化合物、例えば炭化珪素、活性炭などと組み合わせる用いることができる。パラジウムの担持率は、塩基性を有する金属酸化物に対して約 0.1～30 重量%、好ましくは 0.2～20 重量%である。パラジウムの担持率が約 0.1 重量%未満および 30 重量%以上であると、合成ガスの収率が低下する。

【0017】パラジウム系触媒の製造方法は、塩基性を有する金属酸化物にパラジウムを担持させた後、塩基性の水溶液で処理することを特徴とする。この触媒の製造方法としては、パラジウムの金属塩を含む水溶液、例えば塩化パラジウムを含む水溶液に塩基性を有する金属酸化物を投入して、蒸発乾固、乾燥の後、焼成する。焼成は、窒素中または空気中において、350～600℃の温度で 1～10 時間加熱して行うのが好ましい。ついでこのものを塩基性の水溶液で処理する。塩基性の水溶液としては、アルカリ金属の水酸化物および炭酸塩ならびにアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液があげられる。これらの塩基性化合物の濃度は 0.5～20 程度、通常 1～10 程度が適当である。処理は触媒に塩基性水溶液を接触させ、次いで塩基性水溶液を除去することによって行う。この処理は常温～80℃の温度において、1～5 時間行うのが好ましい。また、塩基性の水溶液で処理した後、例えば上記の塩基性化合物を少量（例えば 0.1～1.0 程度）担持することもできる。

【0018】触媒は調製の最終段階において活性化処理を行うが、これは、水素雰囲気下、350～600℃の温度で、1～10 時間処理するのが好ましい。

【0019】このようにして調製された触媒にジメチルエーテルと水蒸気および／または二酸化炭素の混合ガスを流通させることにより、合成ガスおよび／または水素ガスが高収率で得られる。

【0020】本発明においては、原料のジメチルエーテルとともに水蒸気および／または二酸化炭素を供給する。供給する水蒸気は原料のジメチルエーテルに対し量論量以上あればよく、1～20 モル倍、好ましくは 1～10 モル倍である。水蒸気の供給が 1 モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また 20 モル倍より多いと経済的でない。供給する二酸化炭素は原料のジメチルエーテルに対して 0.8～2.0 モル倍、好ましくは 0.9～1.5 モル倍である。二酸化炭素の供給が 0.8 モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また 2.0 モル倍より多いと、合成ガスに多量の二酸化炭素が残存して、二酸化炭素を合成ガスから除去することが必要となり、好ましくない。また水蒸気と二酸化炭素をともに供給する場合には、水蒸気と二酸化炭素の合計がジメチルエーテルに対して 1～10 モル倍、好ましくは 1～5 モル倍である。

水蒸気と二酸化炭素の合計が 1 モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また 10 モル倍より多いと経済的でなく、また合成ガスから二酸化炭素の除去が必要となり好ましくない。この原料ガスには、ジメチルエーテルと水蒸気、二酸化炭素以外の成分も含むことができる。その他の成分として反応に不活性なガス、例えば窒素、不活性ガス、CO、H₂、メタン等を含むことができる。これらの含有量は 30 容量%以下が適当であり、これより多くなると反応速度の低下が問題になる。一方、空気（酸素）はジメチルエーテルが燃焼してしまうのでなるべく排除したほうがよく、許容含有量は空気として 5%以下である。

【0021】本発明では、この水蒸気または炭酸ガスの一部あるいは全部に本発明の後半工程である鉄鉱石を還元した排ガスに含まれている水蒸気や炭酸ガスを使用することが好ましい。この排ガスの組成としては水蒸気 0～5 容量%程度、炭酸ガス 0～5 容積%程度、窒素 0～5 容積%程度、酸素 0～1 容積%程度であり、中低温排ガスの温度は還元炉出口付近で 300～500℃程度である。

【0022】反応温度は、200～500℃、好ましくは 250～450℃である。反応温度が 200℃より低いと高いジメチルエーテル転化率が得られず、また 500℃より高いと副生するメタノールや一酸化炭素あるいはメタンを主体とする炭化水素の生成が顕著となり、生成物中の合成ガスや水素ガスの割合が低下して好ましくない。還元炉の中低温排ガスを用いる場合には、ジメチルエーテルの改質に必要な反応熱を排ガス顕熱で与えて反応を 300～500℃で進行させることができる。

【0023】反応圧力は常圧～10 kg/cm²が好ましい。反応圧力が 10 kg/cm²より高いとジメチルエーテル転化率が低下する。

【0024】空間速度（触媒 1 m³あたりの標準状態における混合ガスの供給速度 m³/h）は、1000～5000 m³/m³・h が好ましい。空間速度が 5000 m³/m³・h より大きいとジメチルエーテル転化率が低くなり、また 1000 m³/m³・h より小さいと反応器が極端に大きくなって経済的でない。

【0025】なお、本発明の方法においては、固定床、流動床のいずれの装置を用いてもよい。

【0026】ジメチルエーテル改質ガスを使用する鉄鉱石の還元炉については、その型式が特に限定されることはなく、すでに公知のシャフト型炉、キルン型炉、流動床型炉、回転炉床型炉のいずれも型式の炉も使用可能で

$$\text{合成ガス収率 (\%)} = \frac{1/6 \times (\text{CO 生成速度} + \text{H}_2 \text{ 生成速度})}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0036】

$$\text{炭化水素収率 (\%)} = \frac{\sum [n/2 \times \text{炭化水素 (炭素数 } n) \text{ 生成速度}]}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て mol/g-methanol-h

ある。

【0027】還元条件は従来公知の方法と同様でよく、温度は 800～1100℃程度、圧力は大気圧～10 気圧程度、時間は 2～8 時間程度でよい。

【0028】

【実施例】

触媒例 1～4

硝酸銅 (Cu(NO₃)₂・3H₂O) 91 g、硝酸亜鉛 (Zn(NO₃)₂・6H₂O) 73 g および硝酸アルミニウム (Al(NO₃)₃・9H₂O) 368 g をイオン交換水約 21 に溶解した水溶液と、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) 約 250 g をイオン交換水約 21 に溶解した水溶液とを、約 80℃に保温したイオン交換水約 5 l の入ったステンレス製容器中に、pH が 8.0±0.5 に保持されるように調節しながら、約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約 1 時間保持して熟成を行った。なお、この間に pH が 8.0±0.5 から外れるようであれば、約 1 mol/l の硝酸水溶液または約 1 mol/l の炭酸ナトリウム水溶液を滴下して、pH を 8.0±0.5 にあわせた。次に、生成した沈澱を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを 120℃で 24 時間乾燥した後、さらに空气中 350℃で 5 時間焼成した。さらにこのものを 20～40 メッシュに分級して目的の触媒を得た。

【0029】得られた触媒の組成は CuO : ZnO : Al₂O₃ = 30 : 20 : 50 (重量比) であった。

【0030】触媒例 5～8

触媒例 1～4 の方法において、硝酸亜鉛の代わりに硝酸クロム (Cr(NO₃)₃・3H₂O) 105 g を用いる以外、触媒例 1～4 と同じ方法により触媒を調製した。

【0031】得られた触媒の組成は CuO : Cr₂O₃ : Al₂O₃ = 30 : 20 : 50 (重量比) であった。

【0032】[反応方法] 内径 20 mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0033】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

【0034】[反応条件および実験結果] 反応条件および実験結果を表 1、2 に示す。

【0035】

【数 1】

【数 2】

【0037】本発明の触媒は、二酸化炭素とジメチルエーテルを反応させるのに好適である。

【表1】

第1表

触媒例 1			触媒例 2	触媒例 3	触媒例 4	
触 媒 (重量比)			CuO - ZnO - Al ₂ O ₃ (30 : 20 : 50)			
条 件	温 度 (℃)		250	300	350	300
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)		1	1	1	2
	空 間 速 度 (h ⁻¹)		5000	5000	5000	3000
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		74.8	78.2	83.1	85.5
	収 率 (%)	合 成 ガ ス	74.1	76.0	79.8	85.1
		炭 化 水 素	0.7	2.2	3.7	0.4
	合 成 ガ ス 中 H ₂ /CO (モル比)		0.98	0.92	0.86	0.72

【0038】

【表2】

第2表

			触媒例 5	触媒例 6	触媒例 7	触媒例 8
触 媒 (重量比)			CuO - Cr ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ (30 : 20 : 50)			
条 件	温 度 (℃)		250	300	350	300
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)		1	1	1	2
	空 間 速 度 (h ⁻¹)		5000	5000	5000	3000
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		69.3	73.5	77.4	80.7
	収 率 (%)	合 成 ガ ス	69.0	72.1	75.6	80.6
		炭 化 水 素	0.3	1.4	1.8	0.1
	合 成 ガ ス 中 H ₂ /CO (モル比)		0.99	0.95	0.91	0.89

【0039】触媒例9~11

硝酸銅(Cu(NO₃)₂・3H₂O)91g、硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂・6H₂O)39g、硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂・6H₂O)37gおよび硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃・9H₂O)368gをイオン交換水約2lに溶解した水溶液と、水酸化ナトリウム約200gをイオン交換水約2lに溶解した水溶液とを、約60℃に保温したイオン交換水約5lの入ったステンレス製容器中に、pHが8.0±0.5に保持されるように調節しながら、約1時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約1時間保持して熟成を行った。なお、この間にpHが8.0±0.5から外れるようであれば、約1mol/lの硝酸水溶液または約1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pHを8.0±0.5にあわせた。次に、生成した沈澱を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用い

て洗浄した。得られたケーキを120℃で24時間乾燥した後、さらに空气中350℃で5時間焼成した。さらにこのものを20~40メッシュに分級して目的の触媒を得た。

【0040】得られた触媒の組成はCuO:NiO:ZnO:Al₂O₃=30:10:10:50(重量比)であった。

【0041】触媒例12

触媒例9~11の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸クロム(Cr(NO₃)₃・3H₂O)53gを用いる以外、触媒例9~11と同じ方法により触媒を調製した。

【0042】得られた触媒の組成はCuO:Cr₂O₃:ZnO:Al₂O₃=30:10:10:50(重量比)であった。

【0043】触媒例13

触媒例 9～11 の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 33 g を用いる以外、触媒例 9～11 と同じ方法により触媒を調製した。

【0044】得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{MnO}_2 : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 10 : 10 : 50$ (重量比) であった。

【0045】触媒例 14

触媒例 13 の方法において、硝酸亜鉛の代わりに硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 53 g を用いる以外、触媒例 9～11 と同じ方法により触媒を調製した。

【0046】得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{Cr}$

$$\text{水素収率}(\%) = \frac{\frac{1}{6} \times (\text{H}_2 \text{生成速度} - 2 \times \text{CO 生成速度}) + \frac{1}{4} \times \text{CO 生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0051】

$$\text{メタノール収率}(\%) = \frac{\frac{1}{2} \times \text{メタノール生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0052】

【数5】

$$\text{CO 収率}(\%) = \frac{\frac{1}{4} \times \text{CO 生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

20 各速度の単位は全て $[\text{mol} / \text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}]$

【0053】

【表3】

第 3 表

			触 媒 例 9	触 媒 例 10	触 媒 例 11
触 媒 (重量比)			CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30 : 10 : 10 : 50)	CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30 : 10 : 10 : 50)	CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30 : 10 : 10 : 50)
条 件	温 度 (℃)		200	250	300
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)		10	10	10
	空 間 速 度 (h ⁻¹)		15000	15000	15000
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		83.3	98.1	100
	収 率 (%)	水 素	79.2	92.0	88.5
		メタノール	2.5	3.8	6.2
		炭 化 水 素	0.1	0.1	0.3
		CO	1.5	2.2	4.9

【0054】

【表4】

第 4 表

		触 媒 例 12	触 媒 例 13	触 媒 例 14	
触 媒 (重量比)		$\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (30 : 10 : 10 : 50)	$\text{CuO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (30 : 10 : 10 : 50)	$\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (30 : 10 : 10 : 50)	
条 件	温 度 (℃)	250	250	250	
	H_2O /ジメチルエーテル (モル比)	10	10	10	
	空 間 速 度 (h^{-1})	15000	15000	15000	
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		94.3	92.2	91.8
	収 率 (%)	水 素	86.4	85.1	84.6
		メタノール	4.3	4.1	3.8
		炭 化 水 素	0.1	0.1	0.1
		CO	3.5	2.9	3.3

【0055】触媒例 15～17

硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 405 g、硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 79 g、および硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 37 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液と、水酸化ナトリウム約 180 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液とを、約 80°C に保温したイオン交換水約 5 l の入ったステンレス製容器中に、pH が 8.0 ± 0.5 に保持されるように調節しながら、約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約 1 時間保持して熟成を行った。なお、この間に pH が 8.0 ± 0.5 から外れるようであれば、約 1 mol/l の硝酸水溶液または約 1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH を 8.0 ± 0.5 にあわせた。次に、生成した沈澱を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを 120°C で 24 時間乾燥した後、さらに空气中 350°C で 5 時間焼成した。さらにこのものを 20～40 メッシュに分級して目的の触媒を得た。

【0056】得られた触媒の組成は $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 15 : 5$ (重量比) であった。

【0057】触媒例 18～20

触媒例 15～17 の方法において、硝酸クロムの代わりに硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 55 g を用いる以外、実施例 1～3 と同じ方法により触媒を調製した。

【0058】得られた触媒の組成は $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 15 : 5$ (重量比) であった。

【0059】[反応方法] 内径 20 mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0060】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

【0061】[反応条件および実験結果] 反応条件および実験結果を表 5、6 に示す。

【0062】

【表 5】

第 5 表

		触媒例 15	触媒例 16	触媒例 17
触媒 (重量比)		$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (80 : 15 : 5)		
条件	温度 (°C)	300	350	400
	$\text{H}_2\text{O}/\text{ジメチルエーテル}$ (モル比)	10	10	10
	空間速度 (h^{-1})	25000	25000	25000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		93.7	100
	収率 (%)	水素	91.9	95.8
		メタノール	0.1	0.1
		炭化水素	0.2	0.9
		CO	1.5	3.2

【0063】

【表6】

第 6 表

		触媒例 18	触媒例 19	触媒例 20
触媒 (重量比)		$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (80 : 15 : 5)		
条件	温度 (°C)	300	350	400
	$\text{H}_2\text{O}/\text{ジメチルエーテル}$ (モル比)	10	10	10
	空間速度 (h^{-1})	25000	25000	25000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		89.1	100
	収率 (%)	水素	87.6	94.0
		メタノール	0.1	0.1
		炭化水素	0.1	1.3
		CO	1.3	4.6

【0064】触媒例 21~28

酢酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 49.4 g をイオン交換水約 300 ml に溶解させ、さらにこの水溶液に γ-アルミナ (日揮化学製、N612) 90 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、120℃で24時間乾燥し、さらに空气中、500℃で3時間焼成した。ついで水素気流中、500℃で3時間処理を行って触媒を得た。

【0065】得られた触媒の組成は、 $\text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 90$ (重量比) であった。

【0066】[反応方法] 内径 20 mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気および/または二酸化炭素を所

定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0067】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマグラフにより分析した。

【0068】[反応条件および実験結果] 反応条件および実験結果を表 7、8 に示す。

【0069】

【数6】

$$\text{CO}_2 \text{ 収率 (\%)} = \frac{1/4 \times \text{CO}_2 \text{ 生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て $[\text{mol} / \text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}]$

【0070】

【表7】

第 7 表

		触媒例21	触媒例22	触媒例23	触媒例24
反 応 条 件	温 度 (°C)	250	300	350	400
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	4	4	4	4
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	0	0	0	0
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	8000	8000	8000	8000
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		93.8	100	100
	収 率 (%)	合 成 ガ ス	84.6	91.8	92.0
		メタノール	0.3	0.3	0.5
		炭 化 水 素	0.4	1.1	3.1
		CO ₂	8.5	6.8	4.4
	合 成 ガ ス 中 H ₂ /CO (モル比)		2.63	2.45	2.36

【0071】

【表8】

第 8 表

		触媒例25	触媒例26	触媒例27	触媒例28
反 応 条 件	温 度 (°C)	300	400	500	350
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	0	0	0	2
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	0.5
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	5000	5000	5000	5000
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		83.7	100	100
	収 率 (%)	合 成 ガ ス	80.1	88.4	84.1
		メタノール	0	0	0
		炭 化 水 素	3.6	8.9	15.9
		CO ₂	—	—	—
	合 成 ガ ス 中 H ₂ /CO (モル比)		0.96	0.88	0.61

【0072】触媒例29、30

塩酸6mlおよび塩化パラジウム(PdCl₂)8.3gをイオン交換水約500mlに溶解させた水溶液に、酸化亜鉛(関東化学製、試薬特級)100gを投入して、蒸発乾固した。これを、空气中120°Cで24時間乾燥し、さらに空气中、500°Cで3時間焼成した。ついで、このものを水酸化ナトリウム10gをイオン交換水約1000mlに溶解した水溶液中に投入し、50°Cに加熱して、約1時間の処理を行った後、塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄し、120°Cで24時間乾燥した。さらに、このものを圧縮成型により、20~40メッシュに整粒した後、水素気流中、500°Cで3時間処理を行って触媒を得た。

【0073】得られた触媒の組成は、Pd:ZnO=

5:100(重量比)であった。

【0074】触媒例31、32

触媒例29、30の方法において、酸化亜鉛の代わりに酸化セリウム(関東化学製、試薬特級)を用いる以外、触媒例29、30と同じ方法により触媒を調製した。

【0075】得られた触媒の組成は、Pd:CeO₂=5:100(重量比)であった。

【0076】触媒例33、34

塩酸6mlおよび塩化パラジウム(PdCl₂)8.3gをイオン交換水約500mlに溶解させた水溶液に、γ-アルミナ(日揮化学製、N612)100gを投入して、蒸発乾固した後、空气中120°Cで24時間乾燥し、さらに空气中、500°Cで3時間焼成した。ついでこのものを水酸化ナトリウム50gをイオン交換水約1000mlに溶解した水溶液中に投入し、50°Cに加熱して、約1時間の処理を行った後、洗浄を行うことな

く、分離したのみで乾燥した。さらにこのものを圧縮成型により、20～40メッシュに整粒した後、水素気流中、500℃で3時間処理を行って触媒を得た。

【0077】得られた触媒の組成は、Pd : Na₂O : Al₂O₃ = 5 : 0.4 : 100 (重量比) であった。

【0078】触媒例35、36

塩酸6mlおよび塩化パラジウム (PdCl₂) 8.3gをイオン交換水約500mlに溶解させた水溶液に、シリカゲル (富士ディヴィソン化学, 1D) 100gを投入して、蒸発乾固した。これを、空气中120℃で24時間乾燥し、さらに空气中、500℃で3時間焼成した。ついで、このものを水酸化カルシウム10gをイオン交換水約1000mlに溶解した水溶液中に投入し、50℃に加熱して、約1時間の処理を行った後、洗浄、乾燥を行った。さらにこのもの約80gを、水酸化カルシウム6.6gをイオン交換水約200mlに溶解

した水溶液に投入し、蒸発乾固した後、乾燥した。このものを圧縮成型により、20～40メッシュに整粒した後、水素気流中、500℃で3時間処理を行って触媒を得た。

【0079】得られた触媒の組成は、Pd : CaO : SiO₂ = 5 : 5 : 100 (重量比) であった。

【0080】〔反応方法〕内径20mmのステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気および／または二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0081】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

【0082】〔反応条件および実験結果〕反応条件および実験結果を表9、10に示す。

【0083】

【表9】

			触媒例29	触媒例30	触媒例31	触媒例32
触 媒 (重量比)			Pd - ZnO (5 : 100)		Pd - CeO ₂ (5 : 100)	
反 応 条 件	温 度 (℃)		300	350	300	350
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)		5	0	5	0
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)		0	1	0	1
	空 間 速 度 (h ⁻¹)		12000	7000	12000	7000
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		99.7	89.4	91.4	90.2
	収 率 (%)	合 成 ガ ス	93.6	87.2	83.4	87.6
		メタノール	0.2	0	0.3	0
		炭 化 水 素	2.8	2.2	3.3	2.6
		C O ₂	3.1	—	4.4	—
	合 成 ガ ス 中 H ₂ /CO (モル比)		2.46	0.95	2.20	0.84

【0084】

【表10】

第 10 表

触 媒 (重量比)			触媒例33	触媒例34	触媒例35	触媒例36
			Pd - Na ₂ O - Al ₂ O ₃ (5 : 0.4 : 100)		Pd - CaO - SiO ₂ (5 : 5 : 100)	
反 応 条 件	温 度 (℃)		300	350	300	350
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)		5	0	5	0
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)		0	1	0	1
	空 間 速 度 (h ⁻¹)		12000	7000	12000	7000
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		88.9	84.9	95.1	73.8
	収 率 (%)	合 成 ガ ス	79.5	83.7	86.1	72.1
		メタノール	0.1	0	0.1	0.1
		炭 化 水 素	4.1	1.2	5.1	1.7
		C O ₂	5.2	—	3.8	—
	合 成 ガ ス 中 H ₂ /CO (モル比)		2.38	0.88	2.51	0.89

【0085】以下、図面に基づいて本発明の実施例を説明する。図1は本発明のジメチルエーテル改質ガスを使用する鉄鉱石の還元方法の一例を示す系統図である。

【0086】ジメチルエーテルは熱交換器1で、鉄鉱石還元後の200～500℃の排ガスにより予熱され、さらにブロー2で供給される鉄鉱石還元後のスチームと炭酸ガスとを主体とする排ガスと混合されて、ジメチルエーテル改質反応器3に送られる。改質器では、その内部に配置された複数の反応管に、ジメチルエーテル改質用触媒が充填されており、また反応管の外には、鉄鉱石還元後の排ガスが、吸熱反応に対する熱の補給用に導入されている。反応管内部の触媒に、ジメチルエーテルおよび鉄鉱石還元後の排ガスとから成る混合ガスが接触することにより、一酸化炭素と水素を主体とする改質ガスが生成する。改質反応器の内部温度は、充填される触

媒の種類により異なるが、概ね200～500℃の温度範囲である。得られた改質ガスは加熱炉4へ送られ、800～1000℃に昇温されて、還元炉5に導入される。還元炉では、上部より鉄鉱石が装入され、中底部より導入された改質ガスにより鉄鉱石が還元されて、下部より還元鉄が排出される。

【0087】還元例1～6

シャフト型還元炉に粒径5～10mmの鉄鉱石ペレットまたは塊鉄石を所定量充填し、これに所定の触媒例により得たジメチルエーテル改質ガスを所定温度に昇温して、所定量、所定時間流通させて、鉄鉱石の還元を実施した。

【0088】

【表11】

第 11 表

		還元例1	還元例2	還元例3	還元例4	還元例5	還元例6
原 料	鉄 石	ペレット	塊 鉄 石	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット
	充填量 (kg)	1	1	1	1	1	1
条 件	改 質 ガ ス	触媒例5	触媒例5	触媒例10	触媒例27	触媒例5	触媒例5
	改質ガス流量 (Nm ³ /h)	4	4	3	6	5	3
	入 口 温 度 (°C)	900	900	850	950	850	950
	圧 力 (atm)	1	1	1	1	1	1
	時 間 (h)	3	3	2	3	2	3
結 果	金 属 化 率 (%)	92	92	94	93	91	91

【0089】

【発明の効果】ジメチルエーテルの改質ガスは、水素ま

たは水素と一酸化炭素を主体としたクリーンなガスで、

硫黄化合物や窒素化合物を含まないことから、鉄鉱石の

還元に対して非常に適したガスといえる。

【0090】本発明によれば、ジメチルエーテルを鉄鉱石還元炉の排ガス成分および排ガス顕熱を利用して改質し、得られた改質ガスをを用いて鉄鉱石の還元を行うように構成したので、プロセスの大幅な簡略化が図れ、しかも鉄鉱石還元炉の排ガスを有効に利用できるので、エネルギー効率が向上するなど顕著な効果を有するものである。

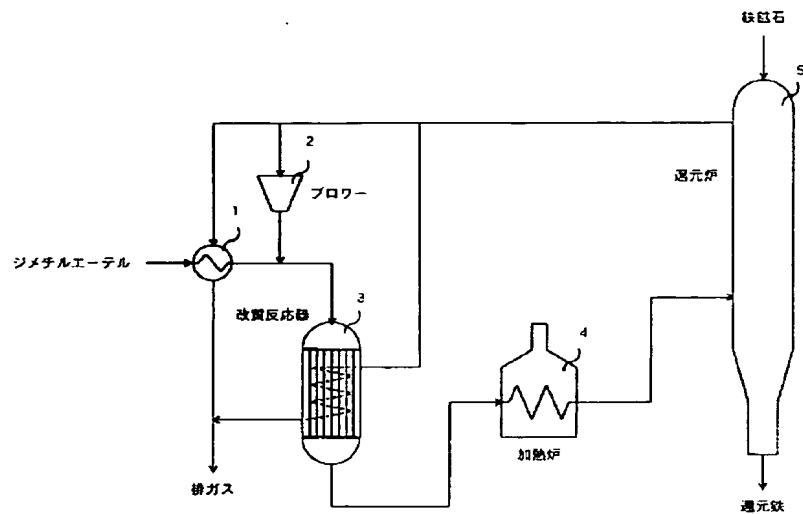
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による鉄鉱石還元システムの一般構成を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 熱交換器
- 2 ブロワー
- 3 ジメチルエーテル改質反応器
- 4 加熱炉
- 5 鉄鉱石還元炉

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 01 J 23/80

C 01 B 3/38

23/86

C 07 C 43/04

C 01 B 3/38

F 27 D 17/00

1 0 1 Z

C 07 C 43/04

B 01 J 23/56

3 0 1 M

F 27 D 17/00

1 0 1

23/74

3 1 1 M

(72)発明者 水口 雅嗣

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内